云 南 植 物 研 究 4(1):73—75, 1982
Acta Botanica Yunnanica

云南栽培川乌的生物碱成分

陈泗英 刘玉青 王济承*
(中国科学院昆明植物研究所植物化学研究室)

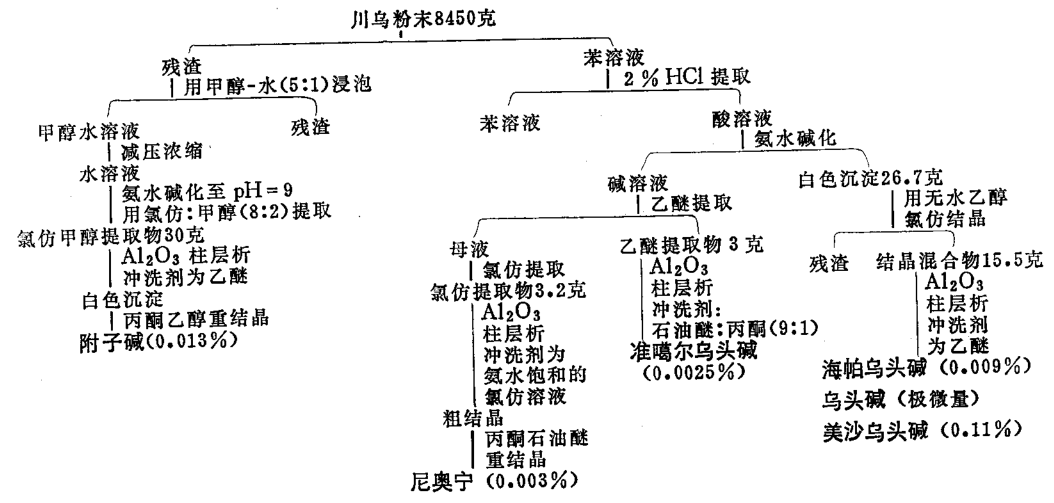
川乌(*Aconitum carmichaeli* Debx.)是我国有名中药并为中药附片的原植物，我国药典谓本品具祛风湿、散寒、止痛作用。陈嬿等首先报告[1]陕西产川乌含有海帕乌头碱(hypaconitine)、乌头碱(aconitine)，美沙乌头碱(mesaconitine)、塔拉地萨敏(talatisamine)、川乌碱甲和川乌碱乙。又从南京引种川乌提取得到美沙乌头碱、海帕乌头碱、乌头碱。岩佐準三等报告[2]中药川乌含海帕乌头碱、乌头碱、美沙乌头碱和川乌碱乙；但他们对甲乙的结构均未测定。小管卓夫等报告[3]日本附子含海良哪明即消旋-去甲基乌药碱(dl-demethyl coclaunine)谓为日本附子的强心成分。

云南部分中医界人士极爱使用大剂量附片治病，故用量很大，为此云南药材部门从四川引种川乌到云南大理地区栽培。大理地区医生反映，大理栽培川乌所加工之附片毒性低而疗效较好，这就引起了我们对云南栽培川乌的生物碱成分研究的兴趣。研究结果是十分有趣的，它与已经报告的陕西产川乌生物碱成分不完全相同并且在含量上也有明显变化，陕西产川乌以海帕乌头碱为主(0.1%)，而云南栽培川乌以美沙乌头碱为主(0.11%)，海帕乌头碱含量较低，乌头碱仅为微量，但却含有一定量的尼奥宁(neoline)准噶尔乌头碱(songorine)和附子碱(fuziline)，附子碱为一新生物碱，其结构如下图所示，结构证明工作将稍后报告。后面这三种生物碱是首次在川乌中发现，陕西产川乌中是否有这三种成分似应再进行研究。

川乌的分离流程如下表：

本文于1981年8月31日收到。

* 下关市先锋公社红心大队医疗站医生。



上述各生物碱的鉴定数据分述如下：*

1.美沙乌头碱(mesaconitine)：得率约为0.11%，mp 209—211°C，UV λ_{max}^{EtOH} 232 nm，^1H NMR（δ，ppm，下同）：1.39（3H, s, —CO—CH_3），2.35（3H，s，>N—CH_3），3.17，3.29，3.30及3.74（各3H，s，4×OCH_3），3.93（1H，s，OH，D_2O交换后消失），4.34（1H，d，OH，D_2O交换后消失），4.49（1H，t，OH，D_2O交换后消失），4.04（1H, d，J=6Hz，C_6β-H），4.85（1H，d，J=4.5Hz C_{14}β-H），7.27—8.09（5H，m，芳环质子）。本品熔点、^1H NMR数据及Al_2O_3 G板层析Rf值均与我们测定的已知样品一致。

2.海帕乌头碱（hypaconitine）：得率约为0.009%，mp 185—186°C，UV λ_{max}^{EtOH} 232 nm，^1H NMR：1.38（3H，s，—CO—CH_3，2.36（3H，s，>N—CH_3），3.16，3.74（各3H，s，2×OCH_3），3.28（6H，s，2×OCH_3），4.01（1H，d，J=6Hz，C_6β-H），4.90（1H，d，J=4.5 Hz，C_{14}β-H），7.26—8.08（5H，m，芳环质子）。与已知样品测混合熔点不下降，^1H NMR数据及Al_2O_3G板层析Rf值均与我们测定的已知样品一致。

3.乌头碱（aconitine）：微量，板层析与已知样品Rf值完全一致。

4.尼奥宁（neoline）：得率为0.003%，mp 158—160°C，MS m/e：437（m^+），IR ν_{max}^{KBr}：3280，3560（OH^-）。^1H NMR：1.04（3H，t，J=7Hz，>N—CH_2—**CH_3**），3.33（3H，s，-OCH_3），3.34（6H，s，2×-OCH_3），4.21（1H，d，J=5Hz C_{14}β-H），^{13}C NMR各δ值：C_1 72.3；C_2 29.4；C_3 29.9；C_4 38.2；C_5 44.9；C_6 83.2，C_7 52.3；C_8 74.3；C_9 48.3；C_{10} 40.6；C_{11} 49.6；C_{12} 29.6；C_{13} 44.3；C_{14} 75.9；C_{15} 42.7；C_{16} 82.1；C_{17} 63.6；C_{18} 80.3；C_{19} 57.2；N—**CH_2**—CH_3 48.2；N—CH_2—**CH_3** 13.0；6′—OCH_3 57.8；16′—OCH_3 56.3；18′—OCH_3 59.2。与已知化合物尼奥宁δ值完全一致[4]。

5.准噶尔乌头碱（songorine）：得率为0.0025%，mp 206—208°C，UV λ_{max}^{EtOH} 272

---

* 熔点用微量熔点仪测定，未校正，UV及IR用岛津210紫外仪及450红外仪测定，^1H NMR用WH-90型测定，以$CDCl_3$为溶剂，TMS为内标，Al_2O_3 G薄层层析溶剂系统为环已烷:二乙胺=4:1和氯仿:甲醇=4.5:0.5。

nm, IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 1700(>C=0), 1660, 930 (=CH_2), 3525 (—OH), ^{1}H NMR: 0.77 (3H, s, -CH_3), 5.26 (2H, m, =CH_2), 1.07 (3H, t, J=7Hz, >N—CH_2—CH_3), MS m/e: 357 (m^+), 342, 298, 180等符合准噶尔乌头碱的碎片峰，与已知样品测混合熔点不下降，Al_2O_3 G板层析与已知样品Rf值完全一致。

致谢：本所物理分析组作光谱分析，王文采、闵天禄同志鉴定学名，曲靖地区药检所毕有生同志参加部分技术工作，均致谢意。

参 考 文 献

〔1〕 陈 嫦等，1965：药学学报 12 (7) 435—439。
〔2〕 岩佐准三等，1966：药学杂志 86 (7) 585—590。
〔3〕 小管卓夫等，1974：汉方医药 (11) 21.
〔4〕 S.W. Pelletier and Z. Djarmati, 1976: J. Am. Chem. Soc. 98: 2626.

THE ALKALOIDAL CONSTITUENTS OF CULTIVATED CHUAN-WU OF YUNNAN

Chen Szu-ying, Liu Yu-qing and Wang Ji-cheng
(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract

Chuan Wu (*Aconitum carmichaeli* Debx.) is a famous chinese drug and is also an important original materials of the famous Fuzi. The plant was much investigated by both chinese and japanese scientists. In this communication, we have investigated the plant which was introduced by a fine variety from Sichuan and cultivated at Dali prefecture of Yunnan. To be very interesting we found that this plant not only changes in quantity of alkaloidal constituents but changes in quality as well in making comparison with Chuan wu cultivated at Shanxi. We also isolated neoline, songorine and a new compound fuziline from this plant except mesaconitine, hypaconitine, and aconitine reported before.

〔上接第68页〕

(nm)：254，277，333，382 (sh.)，分别移至265，287，376。再添加盐酸光谱带无变化。$\lambda_{max}^{MeOH+NaOAC}$ (nm)：254，277，333，382 (sh.)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3150—2800（弱宽峰，螯合羟基）；1670，1640（共轭C=0）；1610，1582，1492（芳环）。^1H NMR δ：11.9，11.3（各1H，均s，C_1，C_8-OH)；7.28 (1H，d，J=9.5 cps，C_6-H)；6.75 (1H，d，J=9.5 cps，C_7-H)；6.53 (1H，d，J=2.2 cps，C_4-H)；6.35 (1H，d，J=2.2 cps，C_2-H)；3.95，3.90（各3H，s，C_3，C_6-OCH_3)。MS m/e：288(M^+)，273 (M^+-CH_3)，258 (M^+-CH_2O)，245 (M^+-CH_3-CO)。

1,8-二羟基-3,7-二甲氧基呫酮(Ⅱ)：甲醇重结晶，淡黄色针状晶，mp 190—192°C，$FeCl_3$反应（+），UV λ_{max}^{MeOH} (nm)：238，263，311 (sh.)，328，380 (sh.)；$\lambda_{max}^{MeOH+AlCl_3}$(nm)：238，277，330，365，再添加盐酸光谱带无变化；$\lambda_{max}^{MeOH+NaOAC}$ (nm)：238，263，311，328，380 (sh.)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3100—2600（弱宽峰，螯合OH)；1670，1640（共轭C=O)；1605，1575，1508（芳环)。^1H NMR δ：12.07，11.94（各1H，s，C_1，C_8-OH)；7.29 (1H，d，J=8.7 cps，C_6-H)；6.86 (1H，d，J=8.7 cps，C_5-H)；6.37 (1H，d，J=2.2 cps，C_4-H)；6.31 (1H，d，J=2.2 cps，C_2-H)；3.93，3.88（各3H，s，C_3，C_7-OCH_3)。MS m/e：288 (M^+)，273 (M^+-CH_3)，258 (M^+-CH_2O)，245 (M^+-CH_3-CO)。

1-羟基-3，7，8-三甲氧基呫酮（Ⅲ)：95%乙醇重结晶，淡黄色针状晶，mp 157—159°C〔文献150°C〕。$FeCl_3$反应（+），UV λ_{max}^{MeOH} (nm)：239，259，311，373 (sh.)；$\lambda_{max}^{MeOH+AlCl_3}$ (nm)；分别移至236，274，328。$\lambda_{max}^{MeOH+NaOAC}$ (nm)：239，259，311，373 (sh.)。IR $\nu_{max}^{KBr}$$cm^{-1}$：3000—2600（弱宽峰，螯合羟基）；1660（共轭C=O)；1670，1572（芳环)。^1H NMR δ：13.24 (1H，s，C_1-OH)；7.39 (1H，d，J=9.5 cps，C_6-H)；7.19 (1H，d，J=9.5 cps，C_5-H)；6.35 (1H，d，J=2.93 cps，C_4-H)；6.32 (1H，d，J=2.93 cps，C_2-H) 4，3.93，3.88（各3H，均s，C_8，C_3，C_7，-OCH_3)。MS m/e：302 (M^+)，287 (M^+-CH_3)，273 (M^+-CHO)，259 (M^+-CH_3-CO)。

上述Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ化合物数据仅Ⅲ熔点与文献略异外，其它一切数据均与文献相符[2]。

致谢：本工作得到周俊副教授的指导和帮助，仪器分析由我所物理仪器组的同志协助测定，质谱由五七六一一部队测定，均在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

〔1〕 何仁远、聂瑞麟，1980：云南植物研究 2(4) 480—482。
〔2〕 富森毅、吉崎正雄、难波恒雄，1974：药学杂志（日），94 (5)，647—651。